

Laserstimulierte Lumineszenz-Kontrastierung –

Informationsspeicherung in einer ZnS(Cu)-Dünnschicht

R. J. Schwankner und M. Eiswirth

1 Einleitung: Festkörperlumineszenz von ZnS (Cu)¹⁾

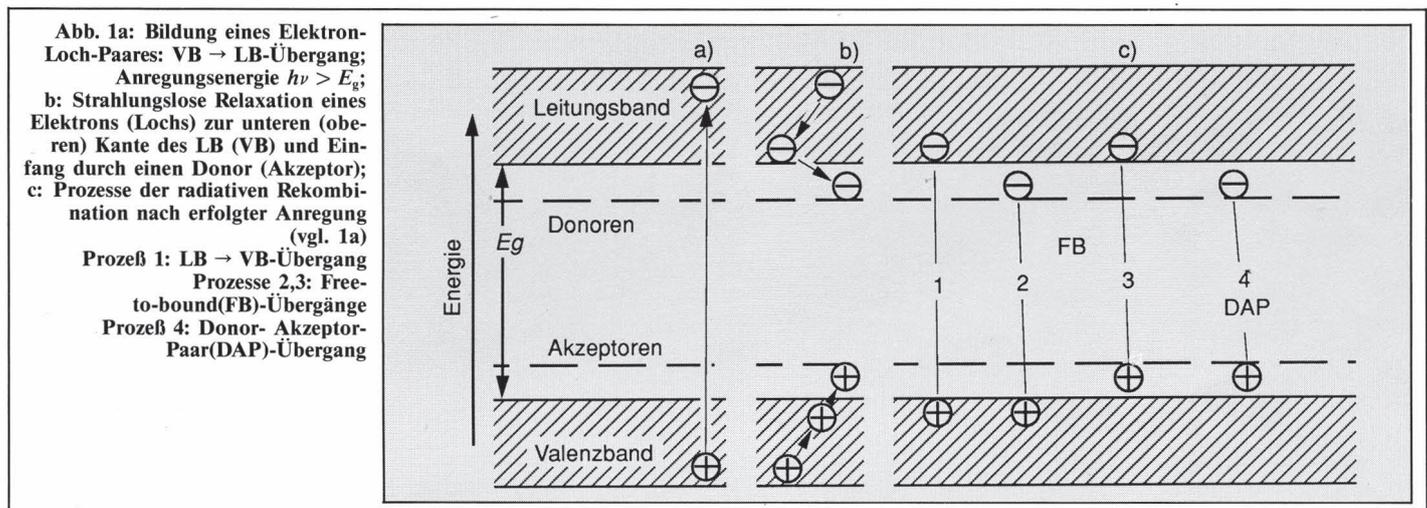
Der kupferdotierte (Cu-Aktivator) II/VI(n-)Halbleiter ZnS(Cu) [1, 2] eignet sich mit einem Bandabstand (E_g) von 3,8 eV (Abb. 1a) für eine Reihe von Demonstrationsexperimenten zu Lumineszenzphänomenen (Fluoreszenz, Phosphoreszenz) [3]. Typischerweise kommt er als Dünnschicht auf geeigneter Unterlage oder als Bestandteil einer transparenten Kunststoffmatrix²⁾ zum Einsatz [4]. Bei Anregung mit Weiß- bzw. UV-Licht sind alle in Abb. 1c beschriebenen Prozesse simultan beobachtbar. Übersteigt die Quantenenergie der Erregungsstrahlung ($h\nu > E_g$) die energetische Bandlücke (E_g), so wird im Zuge der Absorption ein Elektron vom Valenz-(VB) ins Leitungsband (LB) promoviert, wobei in letzterem ein positiv geladenes Loch (Defektelektron) verbleibt (Abb. 1a).

turabhängigkeit der beobachteten Lumineszenz eines — in geeigneter Weise (s. o.) erregten ZnS(Cu)-Kristallits hat ihre Ursache darin, daß die Aufenthaltswahrscheinlichkeit (W_{LB}) von Donorelektronen im LB wie folgt beschrieben wird:

$$W_{LB} \exp(-E_D/kT)$$

(E_D = Donor-Ionisationsenergie; $k = 8,6 \cdot 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$ (Boltzmann-Konstante))

Ein durch geeignete thermische oder Photoprozesse ins LB befördertes Donor-Elektron hat von dort innerhalb von 10^{-12} s die Gelegenheit sich entweder an einen neuen Donor anzulagern und über DAP- oder über FB-Übergänge radiativ zu rekombinieren (Abb. 1c: Prozesse 4 bzw. 2, 3). Dieses Phänomen — auch als Thermolumineszenz bezeichnet — wird technisch z. B. in der Altersbestimmung (Archäometrie) [5] und in der Festkörperdosimetrie hochenergetischer ionisierender Strahlung [6] eingesetzt.



Durch strahlungslose Prozesse kann sodann das Elektron (Loch) an den unteren (oberen) Rand des LB (VB) wandern und schließlich in ein Donor (Akzeptor)-Niveau relaxieren (Abb. 1b). Die direkte radiative Rekombination eines ungebundenen Elektrons im LB mit einem gleichfalls nicht fixierten VB-Loch (Abb. 1c: Prozeß 1) tritt als sogenannter Free-to-Free (FF)-Übergang in Folge der Problematik einer gleichzeitigen Energie- und Impulsabführung nur mit sehr geringer Wahrscheinlichkeit auf.

Der Hauptanteil beobachteter radiativer Rekombination („gelb-grüne Lumineszenz“) erfolgt über sogenannte Free-to-Bound (FB)-Übergänge (Abb. 1c: Prozesse 2,3) oder über Fixierung an Donor-Akzeptor-Paare (Donor-Akzeptor-Paar (DAP)-Übergänge; Abb. 1c: Prozeß 4). Die starke Tempera-

Die Freisetzung von Elektronen aus Donorniveaus kann sowohl thermisch wie auch mit Rot- bzw. IR-Licht erfolgen, wobei lokal nach der stimulierten Rekombination („Entfachen“) eine Dunkelstelle auf dem lumineszierenden Schirm verbleibt. Von diesem Effekt wird beispielsweise bei der Verwendung geeigneter Luminophore in sogenannten „Wärme/IR-Bildplatten“ Gebrauch gemacht, um in Echtzeit mit hohem lateralen Auflösungsvermögen Modenbilder bei der optischen Justierung von IR-Laserstrahlung (z. B. Kohlenstoffdioxid-Laser) zu beobachten [7].

2 Laserstimulierte Lumineszenz-Kontrastierung

Bestrahlt man einen aufgrund der Umgebungstemperierung lumineszierenden ZnS(Cu)-Schirm mit einem He-Ne-Laser

¹⁾ Zinksulfid mit Kupfer dotiert

²⁾ A. Gutekunst KG, 7220 Schweningen

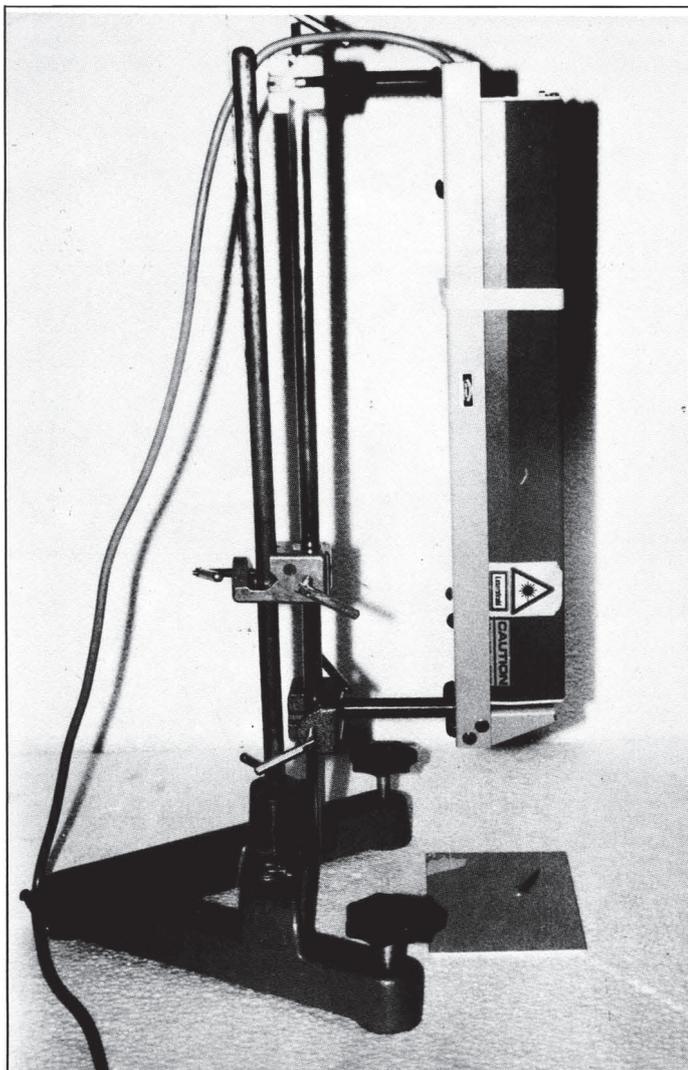
($P = 0,5 \text{ mW}$; $E = 1,96 \text{ eV}$; $\lambda = 632,8 \text{ nm}$) in der Art, daß man den Laser in einem Stativ fixiert und den Schirm langsam unter Strahleinwirkung verschiebt (Abb. 2), so beobachtet man *lokal* ein intensives *Aufleuchten*, das nach ca. 30 Sekunden einer Dunkelstelle weicht (Kontrastbilder). Da für die Erregungsenergie (E_{er}) gilt

$$E_{er} \ll E_g \quad (2)$$

wird hier *keine* Neuerung induziert, sondern Donor/LB-Übergänge, die bislang gemäß (1) thermisch gesteuert waren (Umgebungstemperierung), werden nunmehr Laser-stimuliert. Dies führt dazu, daß über FB- und DAP-Übergänge im Überstreichungsgebiet des He-Ne-Lasers alle Elektron-/Lochpaare lokal rekombinieren: Helles Aufleuchten.

Nach dem „Abrufen“ aller gespeicherten Elektronen und deren radiativer Rekombination beobachtet man nunmehr einen Hell-/Dunkelkontrast auf dem Leuchtschirm. Dieser bleibt — z. B. als Schriftzug ausgebildet (vgl. Abb. 3) — so lange als gespeicherte Information erhalten, bis infolge der thermischen Anregung durch die Umgebungstemperierung schließlich *alle* Elektronen (auch der nicht Laser-überstrichenen Zonen) thermisch abgerufen werden, womit naturgemäß der Kontrasteffekt verschwindet.

Abb. 2: Fixierter He-Ne-Laser (Spectra Physics Modell 155, $P = 0,5 \text{ mW}$, nicht polarisiert). Mit untergelegtem zu „beschriftenden“ ZnS(Cu)-Schirm



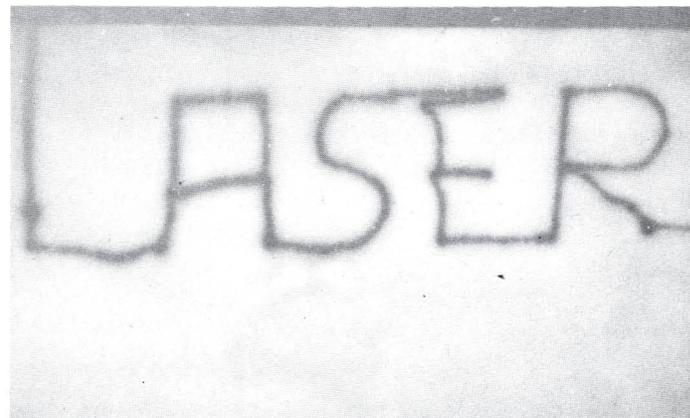
3 Informationsspeicherung

Kühlt man einen zuvor erregten ZnS(Cu)-Schirm z. B. durch Eintauchen in einem mit flüssigem Stickstoff bzw. einer kunststoff-inerten Kältemischung gefüllten, unverspiegelten Dewar-Gefäß ab, so geht die Lumineszenzintensität schlagartig zurück („Einfrieren der Phosphoreszenz“). Durch wechselndes Auftauen und Einkühlen kann man die Lumineszenz „entfachen“ bzw. „einfrieren“.

Dies gilt naturgemäß auch für die z. B. mit Laserstimulation zuvor herbeigeführten Kontraste (etwa eine entsprechende „Beschriftung“, vgl. Abb. 3).

Mit dem Einkühlen kann man so die als Kontrast: Laser-abgerufenen, nicht mehr lumineszierenden (vgl. 2.) / thermisch noch abrufbare Bereiche eingeschriebene Information durch Abkühlung einer Langzeitspeicherung zuführen, welche beim „Auftauen“ auslesbar ist. Da Donor \rightarrow LB-Übergänge mit Hilfe geeigneter Erregungsstrahlung auch bei tiefen Temperaturen ausgelöst werden können, besteht die Möglichkeit, während der Speicherphase, d. h. also durch die Wandung des Dewar-Gefäßes und das transparente Kühlmittel hindurch, mit Hilfe eines He-Ne-Laserstrahls eine Erweiterung der gespeicherten Information auf den noch nicht stimulierten Flächen vorzunehmen.

Abb. 3: ZnS(Cu)-Schirm 30 Sekunden nach dem „Schreiben“ des letzten Buchstabens (exp. Anordnung vgl. Abb. 2): Lumineszenz-Kontrast



Literatur

- [1] H. W. Leverenz, An Introduction to Luminescence in Solids. Dover, New York 1968
- [2] P. J. Dean, H. Venghaus, J. C. Pfister, B. Schaub, und J. Marine, J. Luminescence **16**, 363 (1978)
- [3] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Luminescent Processes Elucidated by Simple Experiments on ZnS. J. Chem. Educ. **58**, 806–809 (1981)
- [4] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Laser-Projektionschemie (Praxis Schriftenreihe Chemie, Bd. 43). Aulis, Köln 1985
- [5] R. J. Schwankner und A. Brummeisl, Modellexperimente zur archäometrischen Thermolumineszenz-Datierung. Praxis (Chemie) **38**, 19–21 (1989)
- [6] R. J. Schwankner und M. Eiswirth, Thermolumineszenz (durch Kernstrahlung) im Modellexperiment. Praxis (Chemie) **37**, Heft 1, 34–36 (1988)
- [7] Datenblatt: Wärmebildplatten für CO₂-Laser. Oriol GmbH, 6100 Darmstadt

Anschriften der Verfasser:

Prof. Dr. Robert J. Schwankner, FB 06/Technischer Umweltschutz, Fachhochschule München, Lothstr. 34, 8000 München 2; Dr. Markus Eiswirth, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4–6, 1000 Berlin 33